

COMUNICADO
TÉCNICO

261

Fortaleza, CE
Dezembro, 2019

Embrapa

Produção de Polibenzoxazina a Partir da Lignina do Bagaço da Cana-de-açúcar

Kassia Teixeira da Silva
Francisco Pereira Marques Neto
Amanda Kelly Lima Soares
Francisco de Assis Avelino de Figueiredo Sobrinho
Aldo Souza Colares
Maria Nayane Mateus Ângelo
Sara Jéssica Marciano
Sandra Tédde Santaella
Morsyleide de Freitas Rosa
Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Renato Carrhá Leitão

Produção de Polibenzoxazina a Partir da Lignina do Bagaço da Cana-de-açúcar¹

¹ Kassia Teixeira da Silva, química, mestranda do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Francisco Pereira Marques Neto, químico, mestre em Química, doutorando do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Amanda Kelly Lima Soares, química, mestra em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ; Francisco de Assis Avelino de Figueiredo Sobrinho, químico, doutor em Química, professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Iguatu, CE; Aldo Souza Colares, graduando em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Maria Nayane Mateus Ângelo, graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Sara Jéssica Marciano, química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Sandra Tédde Santaella, química, mestra em Química, doutora em Engenharia Civil, professora titular do Instituto de Ciências do Mar – Labomar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Morsyleide de Freitas Rosa, engenheira química, mestra em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE; Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, químico industrial, doutor em Química, professor adjunto do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Renato Carrhá Leitão, engenheiro civil, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE

Introdução

No Brasil, em 2017/2018, foram processadas aproximadamente 608×10^6 t de cana-de-açúcar (Companhia Nacional de Abastecimento, 2018) para produzir principalmente açúcar e etanol em quantidades aproximadamente iguais. Considerando-se que aproximadamente 25% dessa produção se converte em bagaço, pode-se estimar que foram geradas 152×10^6 t de bagaço de cana-de-açúcar. Esse bagaço contém cerca de 25% de lignina em sua composição, ou seja, 38×10^6 t de lignina disponível

para utilização pela indústria química, incluindo a produção de resinas.

As resinas benzoxazinas, ou polibenzoxazinas, são uma classe de polímeros termorrígidos de alto desempenho com ampla aplicabilidade e têm ganhado muito interesse e atenção nos últimos anos. Possuem propriedades excepcionais quando comparadas com as resinas fenólicas convencionais, como: baixa constante dielétrica; baixa absorção de água; excelente estabilidade térmica e química, além de elevadas propriedades mecânicas (Kotzebue et al., 2016). Outra vantagem dessa classe de polímeros é

a sua flexibilidade na obtenção de seu monômero, benzoxazina, que pode ser sintetizado a partir de um composto fenólico – desde que a estrutura fenólica possua uma posição *orto* não substituída –, uma amina primária e aldeídos (Abarro et al., 2016). Contudo, dentre os entraves para a produção das resinas benzoxazinas, tem-se o alto custo da síntese dos seus monômeros e dos compostos fenólicos base, bem como as condições de reação pouco favoráveis (elevado tempo e altas temperaturas) (Ishida; Froimowicz, 2017).

Alguns compostos fenólicos renováveis têm sido relatados na literatura, como o eugenol (Thirukumaran; Shakila; Muthusamy, 2014), o guaiacol (Wang et al., 2012), a vanilina (Sini; Bijwe; Varna, 2014) e o cardanol (Kotzebue, 2016). A lignina é uma macromolécula natural de estrutura fenólica, formada por unidades fenilpropanoides (siringil - S, guaiacil - G e p-hidroxifenil - H) interligadas por diferentes ligações. Com base na sua estrutura fenólica, a lignina apresenta algumas características que permitem substituir o fenol em várias resinas e adesivos. E, embora os fenóis presentes na lignina não estejam facilmente disponíveis para produção de resinas benzoxazinas, devido à variedade de ligações químicas entre as suas unidades fenilpropanoides, a enorme disponibilidade de lignina torna esse polímero interessante para a síntese de outras novas polibenzoxazinas,

instigando o desenvolvimento de aplicações inovadoras, promovidas por modificações químicas, gerando produtos com maior valor agregado.

Este Comunicado Técnico visa apresentar um processo para produção de uma resina benzoxazina, em escala de laboratório, a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar.

Obtenção da lignina do bagaço da cana-de-açúcar

Antes de ser utilizado, o bagaço deve ser seco em estufa de circulação de ar e processado em moinho de facas piloto, até passar em peneira 5 *mesh* (4 mm).

O procedimento de extração e isolamento da lignina pode ser realizado de acordo com os procedimentos descritos no Comunicado Técnico 255 (Leitão et al., 2019). Resumidamente, o bagaço da cana-de-açúcar deve ser pré-tratado em um reator de explosão a vapor, operado com temperatura de 168 °C por 10 min, visando reduzir o tempo de extração etanosolv. A extração etanosolv deve ocorrer em um reator de alta pressão operado com temperatura de 190 °C durante 26 min, utilizando-se 1 L de uma solução aquosa a 75% de álcool etílico comercial com 0,5% de ácido sulfúrico para 100 g de massa seca de bagaço de cana-de-açúcar.

O isolamento da lignina do licor negro deve ocorrer em centrífuga operada com rotação de aproximadamente 700 rpm, seguida de duas etapas de filtração em filtro prensa, utilizando-se papel de filtro 8 μm . A partir desse procedimento, será possível extrair aproximadamente 60% (expresso em m/m) da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, ou aproximadamente 15% da massa seca de bagaço.

Síntese da polibenzoxazina

Primeiramente, a lignina deve ser fracionada, separando-se a lignina solúvel (parte que será usada na síntese da polibenzoxazina) da insolúvel. Para tanto, deve-se adicionar etanol PA em uma proporção de massa de lignina/etanol de 1:10 e agitar a mistura por aproximadamente 1 h em temperatura ambiente. Ao final desse tempo, filtra-se a solução a vácuo, utilizando-se papel de filtro com diâmetro de poro médio de 8 μm , remove-se o solvente por evaporação rotativa, obtendo-se assim uma fração de lignina solúvel.

Para a síntese das polibenzoxazinas, deve ser utilizado um balão de fundo redondo de 25 mL, no qual serão introduzidos 500 mg de lignina solúvel em 5 mL de PEG 400, acrescido de 101 μL de anilina e 78,6 mg de formaldeído. A reação deve ser realizada a 130 °C durante 1 h, sob refluxo, com pressão

atmosférica e agitação magnética. Ao final da reação, adicionam-se 15 mL de água destilada e submete-se a mistura reacional a agitação em banho ultrassônico (37 kHz) a 40 °C por 5 min, o que leva à formação de um precipitado que, em seguida, deve ser filtrado a vácuo e lavado 5 vezes com 20 mL de metanol. A resina benzoxazina é obtida após a remoção do solvente, resultando em um material sólido de cor escura (Figura 1). O processo gera aproximadamente 250 mg de resina (rendimento de 50%).

Caracterização da resina

A resina deve ser caracterizada quanto à sua estrutura utilizando-se as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de correlação heteronuclear (HSQC), de forma a comprovar a formação do anel oxazínico característico dessa classe de compostos.

Em testes realizados com lignina obtida do bagaço da cana-de-açúcar (gentilmente cedido pela Diageo Brasil Ltda, usina em Paraipaba, CE), mostrou-se que a síntese da resina de benzoxazina ocorreu com sucesso, a partir da condensação de Mannich, em que foram utilizados como reagentes de partida a fração solúvel da lignina obtida

Foto: Renato Carrhá Leitão e Diego Lomonaco V. de Oliveira



Figura 1. Imagem da resina benzoxazina obtida a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar.

do ECS, paraformaldeído e anilina, dissolvidos em polietilenoglicol 400. Nessa reação, o paraformaldeído reage com anilina formando um íon imínio. Em seguida, esta base reage com o carbono orto do composto fenólico por meio de uma reação de substituição eletrofílica aromática, que, por sua vez,

reage novamente com outra molécula de paraformaldeído gerando outro íon imínio. Este último sofre um ataque nucleofílico intermolecular pela hidroxila fenólica, ciclizando e formando um anel oxazínico, conforme apresentado na Figura 2 (Oliveira et al., 2017).

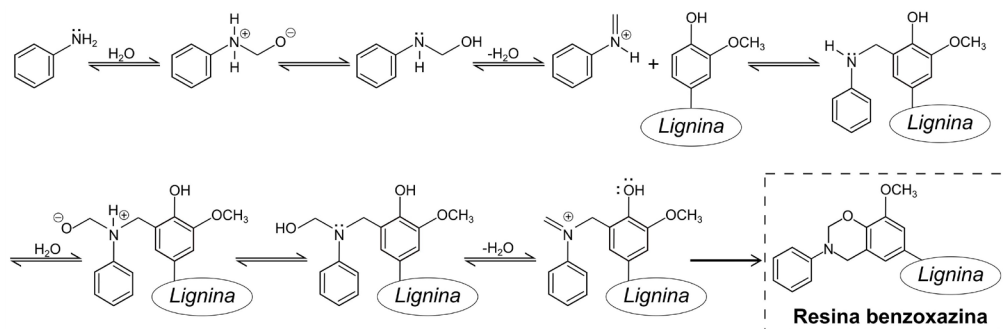


Figura 2. Mecanismo proposto para a obtenção da resina polibenzoxazina.

Por meio do espectro de FTIR (Figura 3), foi possível observar bandas vibracionais características da estrutura da benzoxazina. As bandas de absorção característica do anel de oxazina podem ser observadas em 1241 e 1031 cm^{-1} relativos ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações Ar-O-CH₂, além das bandas referentes às ligações C=C

de anéis aromáticos (1578 cm^{-1}) (Ishida; Agag, 2011). A banda em 1496 cm^{-1} é característica do composto aromático trissubstituído das benzoxazinas. Além disso, o pico alargado correspondente a fenóis da lignina na região de 3150-3600 cm^{-1} diminuiu consideravelmente, confirmando a reação desses fenóis para a formação do anel oxazínico.

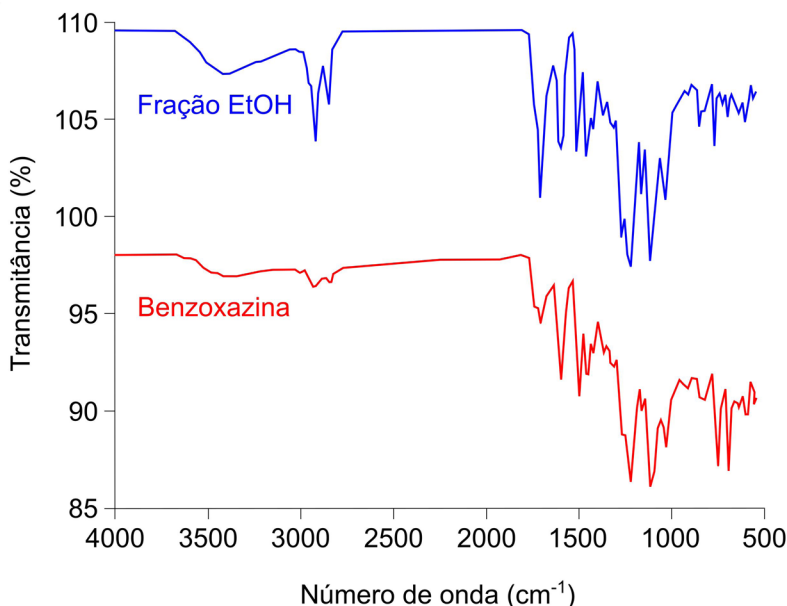


Figura 3. Espectros de infravermelho da fração etanólica de lignina e da resina benzoxazina.

Na Figura 4, tem-se o espectro de RMN ^1H - ^{13}C – HSQC da resina sintetizada a partir da lignina. Verifica-se o aparecimento de sinais em $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 78.2/5.4 e em $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 48.9/4.6, que são característicos dos grupos metilênicos O-CH₂-N e Ar-CH₂-N, respectivamente, do anel oxazínico da benzoxazina. Os acoplamentos (ou correlações) observados no espectro de

HSQC da lignina (Figura 4A) na região ($\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 100-140/6.0-8.0), relacionados às ligações C-H de anéis aromáticos, intensificaram-se quando confrontados aos espectros obtidos para a resina benzoxazina (Figura 4B), confirmando o aumento destes sinais devido à efetiva introdução de unidades de anilina à molécula (Abarro et al., 2016).

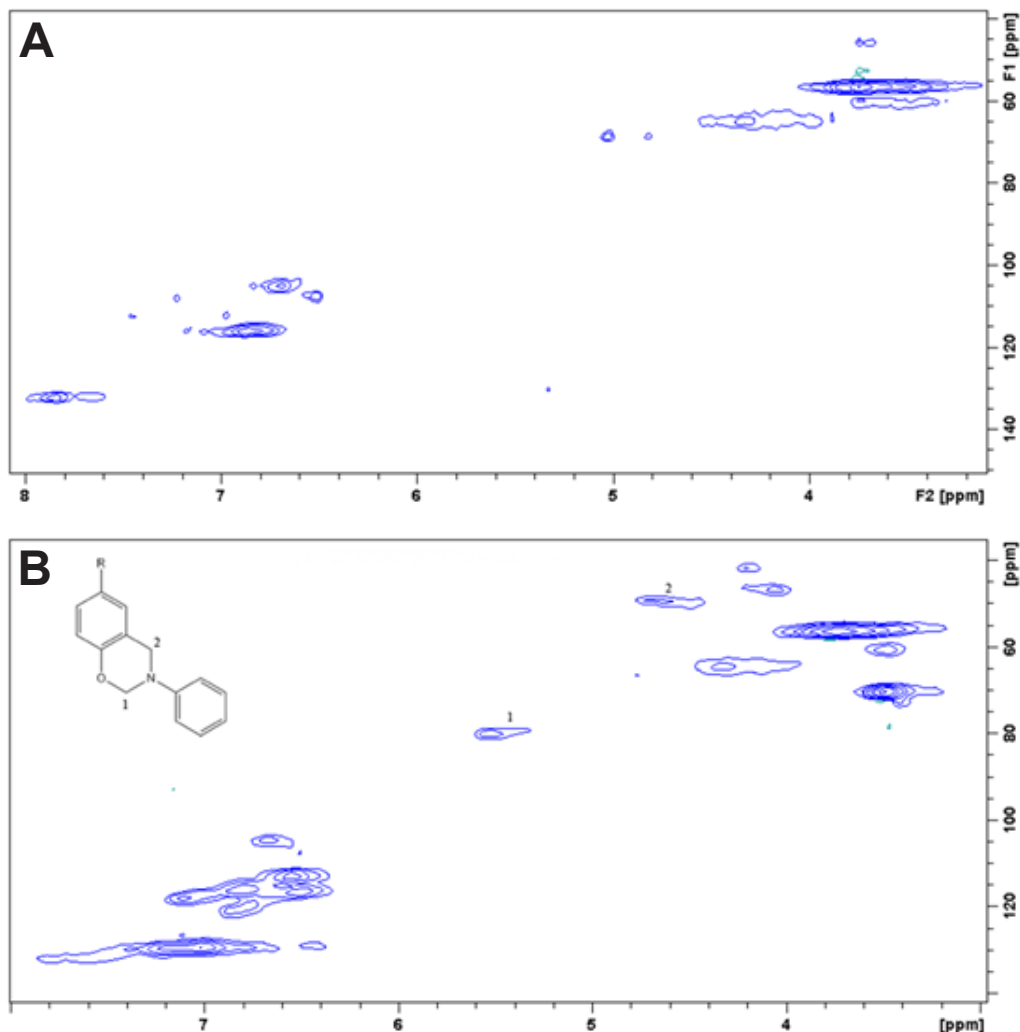


Figura 4. Espectros de RMN ^1H - ^{13}C HSQC da fração etanólica de lignina (A) e da resina benzoxazínica obtida (B).

Considerações finais

Este processo de obtenção da resina benzoxazina, ou polibenzoxazina, fazendo-se uso da fração etanólica solúvel de lignina extraída do bagaço da

cana-de-açúcar, apresenta condições de reação mais brandas frente ao reportado na literatura, além de utilizar uma fonte renovável de fenólicos. No processo aqui descrito, a resina benzoxazina é obtida em forma sólida (pó). Devido a

esta característica, a resina obtida por este processo possui elevado potencial para a produção de biocompósitos, uma vez que essa classe de polímeros já é empregada nas indústrias aeroespacial e automobilística. No entanto, não é apropriada para aplicação em adesivos. Sendo assim, é possível desenvolver, por exemplo, biocompósitos a partir de resíduos lignocelulósicos da agroindústria nacional, como o bagaço de cana-de-açúcar, em combinação com as atuais resinas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Embrapa (SEG 13.16.05.021.00.00) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Proc. n° 308807/2017-0, 443675/2014-7, 310160/2013-8).

Referências

- ABARRO, G. J.; PODSCHUN, J.; DIAZ, L. J.; OHASHI, S.; SAAKE, B.; LEHNEND, R.; ISHIDA, H. Benzoxazines with enhanced thermal stability from phenolated organosolv lignina. **RSC Advances**, v. 6, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA22334F>.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**: primeiro levantamento - SAFRA 2018/19. Brasília-DF, v. 5, n. 1, 2018.
- ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazines resins**. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- ISHIDA, H; FROMOWICZ, P. (Ed.). **Advanced and emerging polybenzoxazine science and technology**. [S.l.]: Elsevier. 2017. 1.126 p.
- KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; SOMBRA, V. G.; FEITOSA, J. P. A.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 92, n. 1, p. 189-200, 2016.
- LEITÃO, R. C.; CASSALES, A. R.; ALEXANDRE, L. C.; PINHEIRO, F. G. C.; SOARES, A. K. L.; BRITO, M. Z. R. de; VALE, M. do S.; SOUZA FILHO, M. de S. M. de; SANTAELLA, S. T.; ROSA, M. de F. **Extração de lignina do bagaço da cana-de-açúcar pelo método acetosolv visando ao uso em resinas fenólicas**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2016. 4 p. (Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado técnico, 225). Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/151928/1/COT16011.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2019.
- OLIVEIRA, J. R.; KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; MOTA, B. C.; ZAMPIERI, D.; MAZZETTO, S. E.; ISHIDA, H.; LOMONACO, D. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Novel Benzoxazines: A Faster and Environmentally Friendly Route to the Development of Bio-Based Thermosetting Resins. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, n. 21, p. 3534-3544, 2017.

SINI, N. K.; BIJWE, J.; VARNA, I. K. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: Synthesis, characterization, and studies on curing behavior. **Polymer Chemistry**, 2014.

THIRUKUMARAN, P.; SHAKILA, A.; MUTHUSAMY, S. Synthesis and characterization of novel bio-based benzoxazines from eugenol. **RSC Advances**, v. 4, n. 16, 2014. DOI: <<https://doi.org/10.1039/C3RA46582A>>.

WANG, C.; SUN, J.; LIU, X.; SUDO, A.; ENDO, T. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine. **Green Chemistry**, n. 10, 2012. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/gc/c2gc35796h#!divAbstract>>. Acesso em: 20 mar. 2019.

Exemplares desta edição
podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroindústria Tropical
Rua Dra. Sara Mesquita, 2270, Pici
60511-110, Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109 / 3391-7195
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição
(2019): on-line



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente

Gustavo Adolfo Saavedra Pinto

Secretária-executiva

Celli Rodrigues Muniz

Secretária-administrativa

Eveline de Castro Menezes

Membros

Marios Alves Bezerra, Ana Cristina Portugal

Pinto de Carvalho, Deborah dos Santos

Garruti, Dheyne Silva Melo,

Ana Iraidy Santa Brígida,

Eliana Sousa Ximendes

Supervisão editorial

Ana Elisa Galvão Sidrim

Revisão de texto

José Cesamildo Cruz Magalhães

Normalização bibliográfica

Rita de Cassia Costa Cid

Projeto gráfico da coleção

Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica

José Cesamildo Cruz Magalhães

Fotos da capa

Renato Carrá Leitão e Diego Lomarmo